

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-111102

(P2008-111102A)

(43) 公開日 平成20年5月15日(2008.5.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 9 J 163/00 (2006.01)	C O 9 J 163/00	4 F 1 0 0
C O 9 J 133/02 (2006.01)	C O 9 J 133/02	4 J 0 0 4
C O 9 J 113/00 (2006.01)	C O 9 J 113/00	4 J 0 4 0
C O 9 J 109/02 (2006.01)	C O 9 J 109/02	
C O 9 J 7/02 (2006.01)	C O 9 J 7/02 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-240897 (P2007-240897)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成19年9月18日 (2007.9.18)		信越化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2006-271068 (P2006-271068)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(32) 優先日	平成18年10月2日 (2006.10.2)	(74) 代理人	100084308
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 岩見谷 周志
		(72) 発明者	近藤 和紀
			茨城県神栖市東和田1番地 信越化学工業株式会社塩ビ・高分子材料研究所内
		(72) 発明者	星田 繁宏
			茨城県神栖市東和田1番地 信越化学工業株式会社塩ビ・高分子材料研究所内
		(72) 発明者	天野 正
			茨城県神栖市東和田1番地 信越化学工業株式会社塩ビ・高分子材料研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 難燃性接着剤組成物、ならびにそれを用いた接着剤シート、カバーレイフィルムおよびフレキシブル銅張積層板

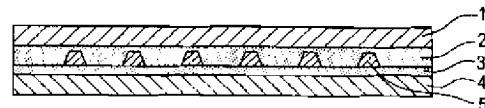
(57) 【要約】

【課題】 単層板構造のみならず、高密度化された多層板構造の銅張積層板等においても耐マイグレーション性に優れる非ハロゲン系難燃性接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 非ハロゲン系エポキシ樹脂、(B) カルボキシル基含有アクリル樹脂および／またはガルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、(C) 硬化剤、

(E) 特定のホスフィン酸系化合物、並びに (F) イオン捕捉剤および／または重金属不活性化剤を含む難燃性接着剤組成物。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

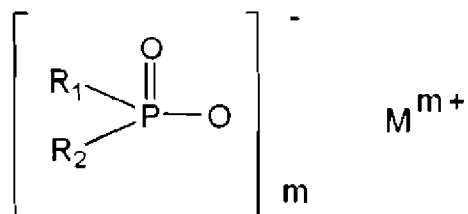
(A) 非ハロゲン系エポキシ樹脂、

(B) カルボキシル基含有アクリル樹脂および／またはカルボキシル基含有アクリロニトリループタジエンゴム、

(C) 硬化剤、

(E) 下記一般式 (1) で示されるホスフィン酸塩および／または下記一般式 (2) で示されるジホスフィン酸塩

【化 1】



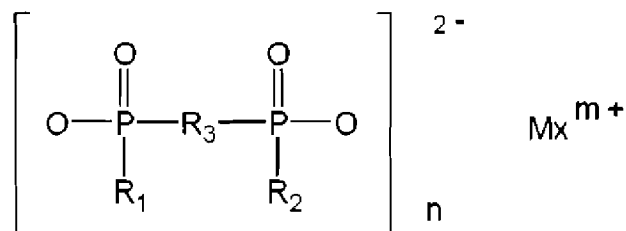
10

(1)

(式中、 R_1 及び R_2 は同一でも異なってよく、1 価の線状もしくは分岐状の炭素原子数 1～6 のアルキル基、またはアリール基であり、 M は、 Mg 、 Ca 、 Al 、 Sb 、 Sn 、 Ge 、 Ti 、 Zn 、 Fe 、 Zr 、 Ce 、 Bi 、 Sr 、 Mn 、 Li 、 Na 、 K 、及びプロトン化された窒素塩基からなる群から選択されるものであり、 m は 1～4 の整数である。

20

【化 2】



(2)

(式中、 R_1 、 R_2 、 M 及び m は前記の通りであり、 R_3 は 2 価の線状もしくは分岐状の炭素原子数 1～10 のアルキレン基、炭素原子数 6～10 のアリーレン基、炭素原子数 6～10 のアルキルアリーレン基、または炭素原子数 6～10 のアリールアルキレン基であり、 n は 1～4 の整数であり、 x は 1～4 の整数であり、但し $2n = mx$ の関係にある。

30

)、ならびに

(F) イオン捕捉剤および／または重金属不活性化剤を含む難燃性接着剤組成物。

【請求項 2】

離型基材と、該基材の片面に形成された請求項 1 に記載の接着剤組成物からなる層とを有する接着剤シート。

40

【請求項 3】

電気絶縁性フィルムと、該絶縁性フィルムの少なくとも片面に設けられた請求項 1 に記載の組成物からなる層を有するカバーレイフィルム。

【請求項 4】

前記電気絶縁性フィルムがポリイミドフィルムもしくはアラミドフィルムを含む請求項 3 に係るカバーレイフィルム。

【請求項 5】

前記電気絶縁性フィルムが、サポートフィルムと該サポートフィルム上に支持された厚み 3～9 μm のアラミドフィルムとから成る請求項 4 に係るカバーレイフィルム。

【請求項 6】

50

サポートフィルム上に支持された厚み $3 \sim 9 \mu\text{m}$ のアラミドフィルムからなる電気絶縁性フィルムと、該絶縁性フィルムの少なくとも片面に設けられた請求項1に記載の組成物からなる層と、該組成物層上に設けられた離型基材とを有する請求項5に係るカバーレイフィルム。

【請求項7】

電気絶縁性フィルムと、該絶縁性フィルムの片面または両面に設けられた請求項1に記載の接着剤組成物からなる層と、こうして設けられた一層または二層の接着剤組成物層上に設けられた一層または二層の銅箔とを有するフレキシブル銅張積層板。

【請求項8】

前記電気絶縁性フィルムがポリイミドフィルムもしくはアラミドフィルムを含む請求項7に係るフレキシブル銅張積層板。

【請求項9】

前記電気絶縁性フィルムが、サポートフィルムと該サポートフィルム上に支持された厚み $3 \sim 9 \mu\text{m}$ のアラミドフィルムとから成る請求項8に係るフレキシブル銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化させて得られる硬化物が難燃性および耐マイグレーション性に優れ、かつハロゲン含有しない接着剤組成物、ならびに該組成物を用いた接着剤シート、カバーレイフィルムおよびフレキシブル銅張積層板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、エレクトロニクス分野の発展が目覚しく、特に通信用・民生用の電子機器の小型化、軽量化、高密度化が進み、これらの性能に対する要求がますます高度なものとなっている。このような要求に対して、フレキシブル印刷配線板は可撓性を有し、繰り返し屈曲に耐えるため、狭い空間に立体的に高密度の実装が可能であり、電子機器への配線、ケーブル、コネクタ機能等を付与した複合部品として、その用途が拡大しつつある。

【0003】

フレキシブル印刷配線板とは、フレキシブル印刷配線用基板に常法により回路を作製し、使用目的によってはこの回路を保護するような形でカバーレイフィルムを貼り合わせたものである。このフレキシブル印刷配線板に用いられるフレキシブル印刷配線用基板は、高い耐熱性および優れた電気・機械特性を備えている電気絶縁性フィルムと金属箔とを接着剤を介して積層一体化したものであり、このフレキシブル印刷配線用基板に要求される特性としては、接着の耐久性、耐熱性、屈曲性、耐折性、耐マイグレーション性、難燃性等が挙げられる。また、接着剤シートとは、片面銅箔もしくは両面銅箔フレキシブル印刷配線板を2枚以上積層し、多層構造を形成するために用いられるもの、あるいは、フレキシブル印刷配線板に補強板等を貼り合わせるために用いられるものであり、接着剤シートに要求される特性としては、接着強度、耐熱性、耐マイグレーション性等が挙げられる。

【0004】

近年の環境問題を背景として、電子機器に実装される部品にはハロゲン化合物の使用を抑制する傾向があり、従来、フレキシブル印刷配線用基板材料を難燃化するために多用されてきた臭素化合物の使用が困難となってきている。

【0005】

上記のような背景により、最近では、接着剤に難燃剤として臭素化合物の代わりにリン化合物を添加して、難燃化する手法が取られている。例えば、エポキシ樹脂、リン酸エステル化合物、フェノール系硬化剤およびNBRゴムを主成分とする樹脂組成物（特許文献1、特許文献2）が提案されている。しかしながら、リン酸エステルは耐湿熱性に劣るため、高温高湿条件下ではリン酸エステルが加水分解することによりイオン成分を生じ、基板の耐マイグレーション性、剥離特性および耐溶剤性が不十分であった。また、ホスファゼン化合物、ポリエポキシ化合物、硬化剤、硬化促進剤、合成ゴムおよび無機充填剤を含

10

20

30

40

50

有してなる接着剤組成物（特許文献3、特許文献4）が提案されているが、得られる基板の剥離特性、耐溶剤性および半田耐熱性を十分に満足することは困難であった。

【0006】

さらに本発明者らの研究によると、従来多用されてきた単層板構造では耐マイグレーション性に優れていても、フレキシブル印刷配線用基板を多層化して高密度化した場合、その他の熱負荷（熱履歴）が繰り返しかかる場合には、耐マイグレーション性が不十分であることがあることが判明し、耐マイグレーション性のさらなる改良が必要であることがわかった。

【0007】

【特許文献1】特開2001-339131号公報

10

【特許文献2】特開2001-339132号公報

【特許文献3】特開2001-19930号公報

【特許文献4】特開2002-60720号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで本発明は、ノンハロゲンでありながら、難燃性、密着性、耐熱性に優れ、従来多用されてきた単層板構造での耐マイグレーション性に優れるのみならず、より高密度化された多層板構造においても耐マイグレーション性に優れる接着剤組成物、ならびにその組成物を用いた接着剤シート、カバーレイフィルム、銅張積層板等の印刷基板材料を提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意研究を行った結果、難燃剤成分として特定のホスフィン酸塩系化合物を使用し、かつイオン捕捉剤および／または重金属不活性化剤を必須成分として採用することにより、上記課題を解決することができることを見出した。

【0010】

即ち、本発明は、

(A) 非ハロゲン系エポキシ樹脂、

30

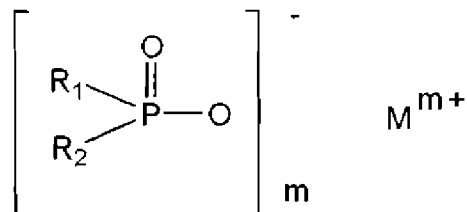
(B) カルボキシル基含有アクリル樹脂および／またはカルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンゴム、

(C) 硬化剤、

(E) 下記一般式(1)で示されるホスフィン酸塩および／または下記一般式(2)で示されるジホスフィン酸塩

【0011】

【化1】



40

(1)

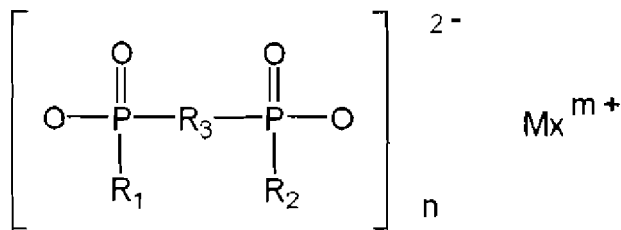
【0012】

(式中、 R_1 および R_2 は同一でも異なってもよく、1価の線状もしくは分岐状の炭素原子数1～6のアルキル基、または好ましくは炭素数6の、アリール基であり、Mは、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、およびプロトン化された窒素塩基からなる群から選択されるものであり、mは1～4の整数である。)

50

【0013】

【化2】



(2)

10

【0014】

(式中、 R_1 、 R_2 、 M および m は前記の通りであり、 R_3 は2価の線状もしくは分岐状の炭素原子数1～10のアルキレン基、炭素原子数6～10のアリーレン基、炭素原子数6～10のアルキルアリーレン基、または炭素原子数6～10のアリアルアルキレン基であり、 n は1～4の整数であり、 x は1～4の整数であり、但し $2n = mx$ の関係にある。)、ならびに

【0015】

(F)イオン捕捉剤および／または重金属不活性化剤を含む難燃性接着剤組成物を提供する。

【0016】

20

また、本発明は 離型基材と、該基材の片面に形成された上記接着剤組成物からなる層とを有する接着剤シートを提供する。該接着剤シートは該接着剤組成物を離型性を有する基材に塗布して得られる。

【0017】

さらにまた、本発明は、絶縁性フィルムと、該絶縁性フィルムの少なくとも片面に設けられた上記組成物からなる層を有するカバーレイフィルムを提供する。該カバーレイフィルムは該組成物を絶縁性フィルム上に塗布して得られる。

【0018】

さらに、本発明は、電気絶縁性フィルムと、該絶縁性フィルムの片面または両面に設けられた上記接着剤組成物からなる層と、こうして設けられた一層または二層の接着剤組成物層上に設けられた一層または二層の銅箔とを有するフレキシブル銅張積層板を提供する。該フレキシブル銅張積層板は、該接着剤組成物により電気絶縁性フィルムと銅箔とを貼り合わせるにより得られる。

30

【発明の効果】

【0019】

本発明の組成物は、硬化させて得られる硬化物が難燃性、密着性、耐熱性に優れ、従来よりもさらに耐マイグレーション性に優れ、かつハロゲンを含有しないものである。したがって、この組成物を用いて作製した接着剤シート、カバーレイフィルムおよびフレキシブル銅張積層板も、難燃性、密着性、耐熱性に優れたものとなり、熱負荷(熱履歴)が繰り返し加えられる多層板(積層)構造においても耐マイグレーション性に優れたものとなる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

<難燃性接着剤組成物>

以下、本発明の難燃性接着剤組成物の構成成分についてより詳細に説明する。

【0021】

〔(A)非ハロゲン系エポキシ樹脂〕

(A)成分である非ハロゲン系エポキシ樹脂は、その分子内に臭素等のハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂である。該エポキシ樹脂は特に限定されず、例えば、シリコーン、ウレタン、ポリイミド、ポリアミド等を含有していてもよい。また、骨格内にリン原子、

50

硫黄原子、窒素原子等を含んでもよい。

【0022】

このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、またはそれらに水素添化したもの、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル系エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン等のグリシジリアミン系エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられ、好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。これらの市販品としては、例えば、商品名で、エピコート828（ジャパンエポキシレジン製）、エピクロン830S（大日本インキ化学工業製）、エピコート517（ジャパンエポキシレジン製）、EOCN103S（日本化薬製）等が挙げられる。

10

【0023】

また、反応性リン化合物を用いてリン原子を結合した各種リン含有エポキシ樹脂もハロゲンを含まない難燃性接着剤組成物を構成する場合には有効に用いられる。具体的には、例えば、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド（三光（株）製、商品名：HCA）、この化合物のリン原子に結合している活性水素原子をヒドロキノンで置換した化合物（三光（株）製、商品名：HCA-HQ）を、上述したエポキシ樹脂と反応させることにより得られた化合物が用いられる。これらの市販品としては、例えば、商品名で、FX305（東都化成（株）製、リン含有率：3%）、エピクロンEXA9710（大日本インキ化学工業（株）製、リン含率：3%）等が挙げられる。上記エポキシ樹脂は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

20

【0024】

〔（B）カルボキシル基含有アクリル樹脂および／またはカルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンゴム〕

【0025】

（B）成分としてはカルボキシル基含有アクリル樹脂および／またはカルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンゴム（以下、「アクリロニトリル-ブタジエンゴム」を「NBR」という）を用いることが出来る。

30

カルボキシル基含有アクリル樹脂および／またはカルボキシル基含有NBR中のカルボキシル基の割合（即ち、カルボキシル基含有アクリル樹脂および／またはカルボキシル基含有NBRを構成する全単量体の合計量に対するカルボキシル基含有単量体の割合）は特に限定されないが、1～10モル%であるのが好ましく、2～6モル%であるのがより好ましい。

【0026】

用いることができるカルボキシル基含有アクリル樹脂は、ガラス転移温度（ T_g ）が $-40\sim 30^\circ\text{C}$ であって、アクリル酸エステルを主成分とし、これと少量のカルボキシル基を有するモノマーから構成されるものであればよい。このガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは $-10\sim 25^\circ\text{C}$ である。該ガラス転移温度が $-40\sim 30^\circ\text{C}$ である場合には、接着剤に適度なタックを与え、ハンドリング性に優れたものとなる。ガラス転移温度が -40°C 未満である場合には、接着剤のタックが大きく、ハンドリング性に劣る。また、ガラス転移温度が 30°C を超える場合には、接着剤は接着性に劣る。なお、ガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）により測定したものである。

40

【0027】

該アクリル樹脂の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC、標準ポリスチレン換算）による測定値が、10万～100万であることが好ましく、30万～85万であることがより好ましい。

【0028】

50

なお、アクリル系ポリマーは、通常の溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合等で調製することができるが、耐マイグレーション性に影響を及ぼすイオン性不純物を極力減らすという観点から、懸濁重合で得られるアクリル樹脂がより好ましい。

【0029】

このアクリル樹脂の好ましい例としては、(a) アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステル、(b) アクリロニトリルおよび／またはメタクリロニトリル、ならびに(c) 不飽和カルボン酸の3成分を共重合することにより得られたアクリル系ポリマーが挙げられる。なお、このアクリル系ポリマーは、(a)～(c)成分のみからなる共重合体であっても、その他の成分を含む共重合体であってもよい。

【0030】

・(a) (メタ)アクリル酸エステル

(a)成分のアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルは、アクリル系接着剤組成物に柔軟性を付与するものであり、アクリル酸エステルの具体的な化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸-n-デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル等が挙げられる。中でも、アルキル基の炭素原子数が1～12、特に1～4の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。これら(a)成分の(メタ)アクリル酸エステルは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0031】

(a)成分の量は、(A)成分中の50～80質量%であることが好ましく、55～75質量%であることがより好ましい。この量が50質量%未満である場合には、接着剤の柔軟性が損なわれることがある。また、80質量%を超える場合には、プレス加工時に前記組成物のはみ出しが発生することがある。

【0032】

・(b) (メタ)アクリロニトリル

(b)成分のアクリロニトリルおよび／またはメタクリロニトリルは、接着剤シートに耐熱性、接着性および耐薬品性を付与するものである。

【0033】

(b)成分の量は、(A)成分中の15～45質量%であることが好ましく、20～40質量%であることがより好ましい。この量が15質量%未満である場合には、接着剤が耐熱性に劣ることがある。また45質量%を超える場合には、接着剤シートの柔軟性を損ねることがある。

【0034】

・(c) 不飽和カルボン酸

(c)成分の不飽和カルボン酸は、接着性を付与すると同時に、加熱時の架橋点となるものであり、カルボキシル基を有する共重合可能なビニルモノマーであればよく、具体的な化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。

【0035】

(c)成分の量は、(A)成分中の2～10質量%であることが好ましく、2～8質量%がより好ましい。この量が2質量%未満である場合には、架橋効果が不十分になる恐れがある。また、10質量%を超える場合には、組成物が架橋し過ぎて被着体への馴染みが悪い場合、加熱キュア処理時または半田浴処理時に泡や膨れの原因となることがある。

カルボキシル基含有アクリル樹脂中のカルボキシル基の割合(即ち、カルボキシル基含有アクリル樹脂を構成する全単量体に対するカルボキシル基を含有する単量体単位の割合)は、特に限定されないが、好ましくは1～10モル%、特に好ましくは2～6モル%である。

10

20

30

40

50

このようなカルボキシル基含有アクリル樹脂としては、例えば、商品名で、パラクロン ME-3500-DR（根上工業製、ガラス転移温度 -35°C 、重量平均分子量 60 万、 $-\text{COOH}$ 含有）、テイサンレジン WS023DR（ナガセケムテックス製、ガラス転移温度 -5°C 、重量平均分子量 45 万、 $-\text{OH}/-\text{COOH}$ 含有）、テイサンレジン SG-280DR（ナガセケムテックス製、ガラス転移温度 -30°C 、重量平均分子量 90 万、 $-\text{COOH}$ 含有）、テイサンレジン SG-708-6DR（ナガセケムテックス製、ガラス転移温度 5°C 、重量平均分子量 80 万、 $-\text{OH}/-\text{COOH}$ 含有）等が挙げられる。上記アクリル樹脂は、1 種単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

【0036】

本発明で用いることができるカルボキシル基含有 NBR としては、例えばアクリロニトリルとブタジエンとを、アクリロニトリルとブタジエンとの合計量に対するアクリロニトリル量が、好ましくは 5～70 質量%、特に好ましくは 10～50 質量%の割合となるように共重合させた共重合ゴムの分子鎖末端をカルボキシル化したもの、または、アクリロニトリルおよびブタジエンと、アクリル酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有モノマーとの共重合ゴム等が挙げられる。このカルボキシル化には、例えばメタクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体を用いることができる。

【0037】

前記カルボキシル基含有 NBR 中におけるカルボキシル基の割合（即ち、カルボキシル基含有 NBR を構成する全単量体に対する、該カルボキシル基を有する前記単量体単位の割合）は、特に限定されないが、好ましくは 1～10 モル%、特に好ましくは 2～6 モル%である。この割合が 1～10 モル%の範囲を満たすと、得られる組成物の流動性をコントロールできるため良好な硬化性が得られる。

【0038】

このようなカルボキシル基含有 NBR としては、例えば、商品名で、ニポール 1072（日本ゼオン製）、イオン不純物量が少なく高純度品である PNR-1H（JSR 製）等が使用できる。高純度なカルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴムは高価なために多量に使用することはできないが、接着性と耐マイグレーション性とを同時に向上させることができる点で有効である。

【0039】

（B）成分の配合量は特に限定されないが、（A）成分 100 質量部に対して通常 10～200 質量部であり、好ましくは 20～150 質量部である。（B）成分が 10～200 質量部の範囲を満たすと、得られるフレキシブル銅張積層板、カバーレイおよび接着シートは、難燃性、銅箔との剥離強度により優れたものとなる。

【0040】

上記カルボキシル基含有アクリル樹脂および／またはカルボキシル基含有 NBR は、各々、1 種単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

【0041】

〔（C）硬化剤〕

（C）成分である硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として通常使用されるものであれば特に限定されない。この硬化剤としては、例えば、ポリアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、三フッ化ホウ素アミン錯塩、フェノール樹脂等が挙げられる。ポリアミン系硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、テトラエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族アミン系硬化剤、イソホロンジアミン等の脂環式アミン系硬化剤、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミン等の芳香族アミン系硬化剤、ジシアンジアミド等が挙げられる。酸無水物系硬化剤としては、例えば、無水フタル酸、ピロメリト酸無水物、トリメリト酸無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。中でも、得られる組成物を、カバーレイフィルムに用いる場合には適度な反応性が求められることからポリアミン系硬化剤が好ましく、フレキシブル銅張積層板に用いる場合にはより優れた耐熱性を付与できることから酸無水物系硬化剤が好ましい。上記硬化剤は、1 種単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

【0042】

(C)成分の配合量は、特に限定されないが、(A)成分100質量部に対して通常0.5～20質量部であり、好ましくは1～15質量部である。

【0043】

〔(D)硬化促進剤〕

本発明において(D)成分は必須ではないが、添加配合されていることが好ましい。

(D)成分である硬化促進剤は、(A)非ハロゲン系エポキシ樹脂と(C)硬化剤との反応の促進に用いられ、且つハロゲン原子を含まないものであれば特に限定されない。この硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、およびこれらの化合物のエチルイソシアネート化合物、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリス(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(p-エトキシフェニル)ホスフィン、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボレート、テトラフェニルホスフィン・テトラフェニルボレート等のトリオルガノホスフィン類、四級ホスホニウム塩、トリエチレンアンモニウム・トリフェニルボレート等の第三級アミン、およびそのテトラフェニルホウ素酸塩；オクチル酸錫、オクチル酸亜鉛等のオクチル酸塩等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0044】

(D)成分の配合量は、特に限定されないが、(A)成分100質量部に対して通常0.1～15質量部であり、好ましくは0.5～10質量部であり、特に好ましくは1～5質量部である。

【0045】

〔(E)前記一般式(1)および前記一般式(2)で示されるホスフィン酸塩類〕

前記一般式(1)で示されるホスフィン酸塩および/または前記一般式(2)で示されるジホスフィン酸塩(以後、ホスフィン酸塩類という)は、ハロゲン原子を含有せず、難燃性を付与する成分である。

【0046】

上記のホスフィン酸塩類のうち、一般式(1)及び(2)で表される化合物において R_1 、 R_2 は炭素原子数1～3のアルキル基であることが好ましく、エチル基であることがより好ましく、Mはアルミニウムであることが特に好ましい。一般式(2)中の R_3 は好ましくは炭素数1～3のアルキル基、更に好ましくはエチル基である。

【0047】

ホスフィン酸塩類はリン含有率が高く、特に高い難燃性が得られる。また、ホスフィン酸塩類は接着剤ワニスに一般的に使用されるメチルエチルケトン、トルエン、ジメチルアセトアミド等の有機溶剤、エポキシ樹脂成分等に不溶であることから、カバーレイフィルムに用いた場合には、カバーレイフィルムを熱プレス硬化させた時に滲み出し等が起こり難いという利点がある。本発明で使用する上記ホスフィン酸塩類は平均粒子径20 μm 以下、更に好ましくは0.1 μm 以上10 μm 以下のものが好適である。ホスフィン酸塩類の平均粒子径が大きすぎても小さすぎても、本発明組成物への分散性が悪くなり、難燃性、耐熱性、絶縁性に問題を生ずる場合がある。上記ホスフィン酸塩類の市販品としては、例えば、商品名で、Exolit OP930(クラリアント製、ジエチルホスフィン酸アルミニウム塩、リン含有率23質量%)等が挙げられる。ここで、「平均粒子径」とは、レーザー回折散乱法により測定した体積平均の粒子径である。

【0048】

上記ホスフィン酸塩類以外に、耐マイグレーション性を悪化させない範囲で他のリン系難燃剤を併用することも可能だが、上記ホスフィン酸塩類を単独使用する事が望ましく、リン酸エステル類は耐マイグレーション性を悪化させるため、リン酸エステル類を併用す

る事は望ましくない。

【0049】

(E)成分の配合量は、特に限定されないが、良好な難燃性を確保する観点から、接着剤組成物中の無機固形成分を除く有機樹脂成分に対するリン含有率として、好ましくは2.0～4.5質量%であることが必要であり、2.5～4.0質量%であることがより好ましい。この割合が2.0質量%未満であると、得られる接着剤組成物の難燃性を満足することが難しく、4.5質量%を超えると、得られる接着剤組成物の耐熱性が低下する。接着剤組成物中の無機固形成分および有機樹脂成分を具体的に説明すると、無機固形成分としては、例えば、(F)イオン捕捉剤、および後述する無機充填剤が挙げられ、有機樹脂成分としては、例えば、(A)非ハロゲン系エポキシ樹脂、(B)カルボキシル基含有アクリル樹脂および／またはカルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、(C)硬化剤、(D)硬化促進剤、(E)前記一般式(1)および前記一般式(2)で示されるホスフィン酸塩類、および(F)重金属不活性化剤が挙げられる。

10

【0050】

〔(F)イオン捕捉剤および／または重金属不活性化剤〕

(F)成分であるイオン捕捉剤および／または金属不活性化剤は、耐マイグレーション性をさらに向上させるものである。

【0051】

イオン捕捉剤としては、イオン捕捉能を有する化合物であり、リン酸アニオン、有機酸アニオン、ハロゲンアニオン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン等を捕捉することによりイオン性不純物を減少させるものである。イオン性不純物が多く含まれた場合、配線の腐食や絶縁層の耐マイグレーション性を著しく低下させる。このようなイオン捕捉剤の具体例としては、ハイドロタルサイト系イオン捕捉剤、酸化ビスマス系イオン捕捉剤、酸化アンチモン系イオン捕捉剤、リン酸チタン系イオン捕捉剤、リン酸ジルコニウム系イオン捕捉剤が挙げられる。上記イオン捕捉剤の市販品としては、例えば、DHT-4A(協和化学工業製、ハイドロタルサイト系イオン捕捉剤)、IXE-100(東亜合成製、リン酸ジルコニウム系イオン捕捉剤)、IXE-300(東亜合成製、酸化アンチモン系イオン捕捉剤)、IXE-400(東亜合成製、リン酸チタン系イオン捕捉剤)、IXE-500(東亜合成製、酸化ビスマス系イオン捕捉剤)、IXE-600(東亜合成製、酸化アンチモン・酸化ビスマス系イオン捕捉剤)等が挙げられる。

20

30

【0052】

また、重金属不活性化剤は、フレキシブル印刷配線板の銅配線の表面を不活性化することにより、銅イオンの溶出を抑制し、耐マイグレーション性を向上させるものである。このような重金属不活性化剤の具体例としては、ヒドラジド類、トリアゾール類等の窒素化合物が挙げられる。上記重金属不活性化剤の市販品としては、Irganox MD1024(チバ・スペシャリティーケミカルス製、ヒドラジド系重金属不活性化剤)、BT-120(城北化学製、ベンゾトリアゾール系重金属不活性化剤)等が挙げられる。

【0053】

上記のイオン捕捉剤、重金属不活性化剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

40

【0054】

(F)成分の配合量は、特に限定されないが、(A)成分100質量部に対して通常0.1～5質量部であり、特に好ましくは0.5～3質量部である。

【0055】

〔その他の任意成分〕

上記(A)～(F)成分以外に、本発明の目的、効果を損なわない限り、その他の成分を添加してもよい。

【0056】

・無機充填剤

無機充填剤は、上記(E)成分のホスフィン酸塩類以外の充填剤として併用可能なもの

50

である。該無機充填剤としては、従来、接着剤シート、カバーレイフィルムおよびフレキシブル銅張積層板に使用されているものであれば特に限定されない。具体的には、例えば、難燃助剤としても作用する点から、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化ケイ素、酸化モリブデン等の金属酸化物が挙げられ、好ましくは、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが挙げられる。これらの無機充填剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。上記無機充填剤の配合量は、特に限定されないが、接着剤組成物中の有機樹脂成分の合計100質量部に対して、好ましくは5～50質量部、より好ましくは10～40質量部である。

【0057】

・有機溶剤

上記の(A)～(F)成分および必要に応じて添加される成分は、無溶剤でフレキシブル銅張積層板、カバーレイフィルムおよび接着剤シートの製造に用いてもよいが、有機溶剤に溶解または分散し、該組成物を溶液または分散液（以下、単に「溶液」という）として調製して用いてもよい。この有機溶剤としては、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン等が挙げられ、好ましくはN,N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、特に好ましくはN,N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、トルエンが挙げられる。これらの有機溶剤は、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

【0058】

上記接着剤溶液中の有機樹脂成分および無機固形成分の合計濃度は、通常10～45質量%であり、好ましくは20～40質量%である。この濃度が10～45質量%の範囲を満足すると、接着剤溶液は電気絶縁性フィルム等の基材への塗布性が良好であることから作業性に優れ、塗工時にムラが生じることがなく塗工性に優れ、かつ環境面、経済性等にも優れたものとなる。

【0059】

なお、「有機樹脂成分」とは、本発明の接着剤組成物を硬化させたときに得られる硬化物を構成する不揮発性有機成分であり、具体的には主として(A)～(E)成分および(F)成分の重金属不活性化剤であり、場合によって加えられる成分をも含む。有機溶剤を含む場合には、通常、有機溶剤は有機樹脂成分に含まれない。また、「無機固形成分」とは、組成物に含まれる不揮発性無機固体成分であり、具体的には(F)成分のイオン捕捉剤、任意的な無機充填剤であり、その他の場合によって加えられる成分をも含む。

【0060】

本組成物中の有機樹脂成分、ならびに場合によって加えられる無機固形成分および有機溶剤は、ポットミル、ボールミル、ホモジナイザー、スーパーミル等を用いて混合すればよい。

【0061】

<カバーレイフィルム>

上記組成物は、カバーレイフィルムの製造に用いることができる。具体的には、例えば、電気絶縁性フィルムと、該フィルムの少なくとも片面上に設けられた上記接着剤組成物からなる層とを有するカバーレイフィルムが挙げられる。該カバーレイフィルムには任意部材として前記接着剤組成物層上に該層を保護するための保護層を設けることができる。また、電気絶縁性フィルムが薄い場合にはそれを補強するための支持体層を該フィルムの接着剤により貼り付けることもできる。

【0062】

以下、カバーレイフィルムの製造方法を説明する。

予め所要成分と有機溶剤とを混合することにより組成物を液状に調製した接着剤溶液をリバースロールコータ、コンマコータ等を用いて、電気絶縁性フィルムに塗布する。接着剤溶液が塗布された電気絶縁性フィルムをインラインドライヤに通し、80～160℃で

10

20

30

40

50

2～10分間かけて有機溶剤を除去することにより乾燥し、半硬化状態とする。次いでこの半硬化状態の接着剤組成物層をロールラミネータを用いて該組成物層の保護層として機能する離型基材と圧着、積層することによりカバーレイフィルムが得られる。離型基材は使用に際して剥離される。なお、「半硬化状態」とは、組成物が乾燥した状態で、その一部において硬化反応が進行している状態を意味する。

【0063】

上記カバーレイフィルムの接着剤組成物層の乾燥後の厚さは、通常5～45 μm であり、好ましくは5～35 μm である。

【0064】

・電気絶縁性フィルム

前記電気絶縁性フィルムは、本発明のフレキシブル銅張積層板にも用いられるものである。この電気絶縁性フィルムは、通常、フレキシブル銅張積層板又はカバーレイフィルムに用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、例えば、ポリイミドフィルム、アラミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリパラバン酸フィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンスルフィドフィルム、ガラス繊維やアラミド繊維、ポリエステル繊維等をベースにして、これにマトリックスになるエポキシ樹脂、アクリル樹脂等を含浸して、フィルムまたはシート状にして銅箔と貼り合わせたもの等が挙げられ、得られるカバーレイフィルムの耐熱性、寸法安定性、機械特性等の点から、特に好ましくは低温プラズマ処理されたポリイミドフィルムやコロナ処理されたアラミドフィルムが好適に利用できる。ポリイミドフィルムとしては、通常、カバーレイフィルムに用いられるものであればよい。この電気絶縁性フィルムの厚さは、必要に応じて任意の厚さのものを使用すればよいが、好ましくは9～50 μm である。また、アラミドフィルムとしては、通常、カバーレイフィルムに用いられるものであればよく、このアラミドフィルムの厚さは、必要に応じて任意の厚さのものを使用すればよいが、好ましくは3～9 μm である。一般的に、アラミドフィルムはポリイミドフィルムより引張弾性率が高いため、より薄いフィルムとして取り扱える点で優れている。しかしながら、薄いフィルムとして取り扱いが困難である場合は、粘着剤を塗布したサポートフィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等を薄いフィルムに貼り付けて取り扱い性を高めることができる。

【0065】

そこで、アラミドフィルムを電気絶縁性フィルムとして用いるカバーレイフィルムの代表例として、サポートフィルムと該サポートフィルム上に支持された好ましくは厚み3～9 μm のアラミドフィルムとからなる電気絶縁性フィルムと、該絶縁性フィルムの少なくとも片面に設けられた前記接着剤組成物からなる層と、該組成物層上に設けられた離型基材とを有するカバーレイフィルムが挙げられる。

【0066】

・離型基材（保護層）

上記離型基材は、接着剤組成物層を保護し、必要に応じて該組成物層からその形態を損なうことなく剥離できるフィルム状材料であれば特に限定されない。例えば、ポリエチレン（PE）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリメチルペンテン（TPX）フィルム、離型処理を施したポリエステルフィルム等のプラスチックフィルム、PEフィルム、PPフィルム等のポリオレフィンフィルム、TPXフィルム、離型処理を施したポリエステルフィルム等を紙材料の片面または両面にコートした離型紙等が挙げられる。離型基材の厚さは特に限定されないが、通常25～150 μm 、好ましくは30～140 μm である。

【0067】

<接着剤シート>

上記組成物は、接着剤シートの製造に用いることができる。具体的には、例えば、前記組成物からなる層と、該組成物からなる層を被覆し保護層として機能する離型基材とを有する接着剤シートが挙げられる。該離型基材は、上記カバーレイフィルムの保護層として

10

20

30

40

50

説明したものをを用いることができる。接着剤層の乾燥後の厚さは通常 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ である。離型基材の厚さは特に限定されないが、通常 $25 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 140 \mu\text{m}$ である。

以下、本発明の接着剤シートの製造方法について説明する。

【0068】

予め所要成分と有機溶剤とを混合することにより本発明の接着剤組成物を溶液として調製したものをリバースロールコータ、コンマコータ等を用いて、離型基材に塗布する。接着剤溶液が塗布された離型基材をインラインドライヤに通し、 $80 \sim 160^\circ\text{C}$ で $2 \sim 10$ 分間かけて有機溶剤を除去することにより乾燥させ、半硬化状態とする。次いで、半硬化状態の組成物層をロールラミネータを用いて別の離型基材と圧着し、積層する。こうして接着剤シートが得られる。

【0069】

<フレキシブル銅張積層板>

本発明の組成物は、フレキシブル銅張積層板の製造に用いることができる。具体的には、例えば、電気絶縁性フィルムと、該電気絶縁性フィルムの片面又は両面上に設けられた上記組成物からなる層と、一層又は二層の該組成物層に接着された一層又は二層の銅箔とを有するフレキシブル銅張積層板が挙げられる。該電気絶縁性フィルムは、上記カバレイフィルムの電気絶縁性フィルムとして説明したものをを用いることができる。以下、その製造方法を説明する。

【0070】

予め所要成分と有機溶剤とを混合することにより本発明の接着剤組成物を溶液として調製したものをリバースロールコータ、コンマコータ等を用いて、電気絶縁性フィルムに塗布する。接着剤溶液が塗布された電気絶縁性フィルムをインラインドライヤに通し、 $80 \sim 160^\circ\text{C}$ で $2 \sim 10$ 分間かけて有機溶剤を除去することにより乾燥し、半硬化状態とする。次いで、該半硬化状態の組成物層上に銅箔を配し、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ で熱ラミネート（熱圧着）することにより、積層体を得られる。この積層体をさらに $80 \sim 160^\circ\text{C}$ においてポストキュアすることにより半硬化状態の組成物を完全に硬化させ、フレキシブル銅張積層板が得られる。

【0071】

上記フレキシブル銅張積層板の組成物層の乾燥後の厚さは、通常 $5 \sim 45 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $5 \sim 18 \mu\text{m}$ である。

【0072】

上記銅箔としては、フレキシブル銅張積層板に従来用いられている圧延銅箔、電解銅箔を使用することができる。この銅箔の厚さは、通常 $3 \sim 70 \mu\text{m}$ である。

【実施例】

【0073】

以下、実施例を用いて本発明についてより詳細に説明するが、これらの実施例は本発明を何ら限定するものではない。実施例で用いた（A）～（F）成分およびその他の任意成分は、具体的には下記のとおりである。なお、表中の配合比を示す数値の単位は「質量部」である。

【0074】

<接着剤組成物の成分>

- ・（A）非ハロゲン系エポキシ樹脂

（1）エピコート 828（商品名）（ジャパンエポキシレジン製、エポキシ当量： $184 \sim 194$ ）

（2）エピコート 1001（商品名）（ジャパンエポキシレジン製、エポキシ当量： $450 \sim 500$ ）

（3）EOCN-103S（商品名）（日本化薬製、エポキシ当量： $209 \sim 219$ ）

（4）NC-3000-H（商品名）（日本化薬製、エポキシ当量： $280 \sim 300$ ）

（5）EP-49-20（商品名）（旭電化製、エポキシ当量： 200 ）

【0075】

・(B) カルボキシル基含有アクリル樹脂および／またはカルボキシル基含有アクリロニトリル－ブタジエンゴム

(1) ニポール1072 (商品名) (日本ゼオン製、カルボキシル基含有NBR)

(2) テイサンレジン SG-708-6DR (商品名) (ナガセケムテックス製、カルボキシル基含有アクリル樹脂)

【0076】

・(C) 硬化剤

(1) 4, 4'-ジアニソジフェニルスルホン (DDS、ジアミン系硬化剤)

(2) フェノライトTD-2093 (商品名) (大日本インキ化学製、ノボラック型フェノール樹脂、OH当量：104)

10

【0077】

・(D) 硬化促進剤

(1) 2E4MZ (商品名) (四国化成工業製、イミダゾール系硬化促進剤)

【0078】

・(E) ホスフィン酸塩類

(1) Exolit OP930 (商品名) (クラリアント製、ジエチルホスフィン酸アルミニウム塩、リン含有量：23質量%)

【0079】

・(F) イオン捕捉剤、重金属不活性化剤

20

(1) DHT-4A (商品名) (協和化学製、マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキサイド・カーボネート・ハイドレート ($Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_3 \cdot mH_2O$)、イオン捕捉剤)

(2) BT-120 (商品名) (城北化学製、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、重金属不活性化剤)

【0080】

・無機充填剤

(1) 水酸化アルミニウム

【0081】

・その他のリン系難燃剤

PX-200 (商品名) (大八化学工業(株)製、芳香族縮合リン酸エステル、リン含有量：9.0質量%)

30

SP-703 (商品名) (四国化成工業(株)製、芳香族リン酸エステルアミド、リン含有量：10質量%)

SPE-100 (商品名) (大塚化学(株)製、ホスファゼン、リン含有量：13質量%)

【0082】

<フレキシブル銅張積層板、カバーレイフィルムの特性>

〔実施例1〕

・接着剤組成物の調製

接着剤組成物の成分を表1の配合例1の欄に示す割合で混合し、得られた混合物に、メチルエチルケトン／トルエンの質量比1／1混合溶剤を添加することにより、有機固形成分および無機固形成分の合計濃度が35質量%の分散液を調製した。

40

【0083】

・フレキシブル銅張積層板の作製

ポリイミドフィルムA (商品名：カプトン、東レ・デュポン製、厚さ：25 μm) 上にアプリケーションで上記分散液を上記接着剤組成物の乾燥後の厚さが18 μm となるように塗布し、120℃で10分間、送風オーブン内で乾燥させることにより組成物を半硬化状態とした。ポリイミドフィルムAの分散液塗布面と圧延銅箔 (日鉱金属製、厚さ：18 μm) の粗化处理面とを合わせ、両者を120℃、線圧20N/cmでロールラミネーターにて熱圧着した後、80℃で1時間、さらに160℃で4時間のポストキュアすることによ

50

りフレキシブル銅張積層板を作製した。

【0084】

・ カバーレイフィルムの作製

アプリケーションで上記分散液を上記接着剤組成物の乾燥後の厚さが $25\mu\text{m}$ となるようにポリイミドフィルムA（商品名：カプトン、東レデュボン製、厚さ： $25\mu\text{m}$ ）表面に塗布し、それを 120°C で10分間、送風オープン内で乾燥させることにより組成物を半硬化状態としてカバーレイフィルムを作製した。

【0085】

〔実施例2〕

接着剤組成物の成分を表1の配合例2の欄に示す割合で混合した以外は実施例1と同様にしてフレキシブル銅張積層板およびカバーレイフィルムを作製した。

10

【0086】

〔実施例3〕

接着剤組成物の成分を表1の配合例3の欄に示す割合で混合した以外は実施例1と同様にしてフレキシブル銅張積層板およびカバーレイフィルムを作製した。

【0087】

〔実施例4〕

・ フレキシブル銅張積層板の作製

接着剤組成物の各成分を表1の配合例1の欄に示す割合で混合したものを、実施例1に使用した混合溶媒に分散し、得られた、有機固体成分と無機固体成分との合計濃度が35質量%の分散液をアラミドフィルム（商品名：アラミカ、帝人アドバンスフィルム製、厚さ： $4\mu\text{m}$ ）上にアプリケーションで、上記接着剤組成物の乾燥後の厚さが $10\mu\text{m}$ となるように塗布し、 120°C で10分間、送風オープン内で乾燥させることにより組成物を半硬化状態とした。アラミドフィルムの分散液塗布面と電解銅箔（三井金属製、厚さ： $9\mu\text{m}$ ）の粗化処理面とを 120°C 、線圧 $20\text{N}/\text{cm}$ でロールラミネーターにて熱圧着した後、 80°C で1時間、さらに 160°C で4時間のポストキュアすることによりフレキシブル銅張積層板を作製した。

20

【0088】

・ カバーレイフィルムの作製

アプリケーションで上記接着剤分散液を上記接着剤組成物の乾燥後の厚さが $10\mu\text{m}$ となるようにアラミドフィルム（商品名：アラミカ、帝人アドバンスフィルム製、厚さ： $4\mu\text{m}$ ）の表面に塗布しそれを 120°C で10分間、送風オープン内で乾燥させることにより組成物を半硬化状態としてカバーレイフィルムを作製した。

30

【0089】

〔比較例1～9〕

各比較例において、接着剤組成物の成分を表1の比較配合例1～9の各欄に示す割合で混合した以外は実施例1と同様にしてフレキシブル銅張積層板およびカバーレイフィルムを作製した。

【0090】

〔比較例10〕

接着剤組成物の成分を表1の配合比較例2の欄に示す割合で混合した以外は実施例4と同様にしてフレキシブル銅張積層板およびカバーレイフィルムを作製した。

40

【0091】

〔測定〕

上記実施例1～4および比較例1～10で作製したフレキシブル銅張積層板の特性を下記測定方法1に従って測定した。作製したカバーレイフィルムの特性を下記測定方法2に従って測定した。また、フレキシブル銅張積層板およびカバーレイフィルムの耐マイグレーション性を下記測定方法3に従って測定した。それらの結果を表2に示す。

【0092】

－測定方法1－

50

1-1. 剥離強度

J I S C 6 4 7 1 に準拠して、フレキシブル銅張積層板にパターン幅 1 mm の回路を形成した後、25℃の条件下で銅箔（前記回路）を該積層板の面に対して90度の方向に50 mm/分の速度で引き剥がすのに要する力の最低値を測定し、剥離強度として示す。ただし、電気絶縁性フィルムとしてアラミドフィルムを使用したもの（実施例 4 および比較例 10）については、該積層板の面に対して180度の方向に50 mm/分の速度で引き剥がすのに要する力の最低値を測定し、剥離強度として示した。

【0093】

1-2. 半田耐熱性（常態・吸湿）

・常態下：J I S C 6 4 7 1 に準拠して、フレキシブル銅張積層板を25 mm角に切断することにより試験片を作製し、その試験片を300℃の半田浴上に30秒間浮かべた。その試験片に膨れ、剥がれ、および変色のいずれも生じない場合を「良」と評価し○で示し、該試験片に膨れ、剥がれ、または変色の少なくとも一つが生じた場合を「不良」と評価し×で示した。

10

【0094】

・吸湿下：前記の常態下での半田耐熱性測定用のものと同様にして作製した試験片を40℃、相対湿度90%の雰囲気下で24時間放置した後、その試験片を260℃の半田浴上に30秒間浮かべた。その試験片に膨れ、剥がれ、および変色のいずれも生じない場合を「良」と評価し○で示し、該試験片に膨れ、剥がれ、または変色の少なくとも一つが生じた場合を「不良」と評価し×で示した。

20

【0095】

1-3. 難燃性

フレキシブル銅張積層板にエッチング処理を行なうことにより銅箔を全て除去してサンプルを作製した。UL 9 4 V T M-0 難燃性規格に準拠して、そのサンプルの難燃性を測定した。UL 9 4 V T M-0 規格を満足する難燃性を示した場合を「良」と評価し○で示し、該サンプルがUL 9 4 V T M-0 規格を満足しなかった場合を「不良」と評価し×で示した。

【0096】

-測定方法 2-

2-1. 剥離強度

J I S C 6 4 7 1 に準拠して、圧延銅箔（日鉦金属製、厚さ：18 μm）の光沢面とカバーレイフィルムの接着剤層とをプレス装置（温度：160℃、圧力：3 MPa、時間：30分）を用いて貼り合わせるによりプレスサンプルを作製した。得られたプレスサンプルを幅1 cm、長さ15 cmの大きさに切断して試験片とした。その試験片の電気絶縁性フィルム面を固定し（アラミドフィルムの場合は、フィルムが薄く切れやすいので、メンディングテープをアラミドフィルム背面に張り補強する）、25℃の条件下で銅箔を該電気絶縁性フィルム面に対して90度の方向に50 mm/分の速度で引き剥がすのに要する力の最低値を測定し、剥離強度として示した。

30

【0097】

2-2. 半田耐熱性（常態・吸湿）

試験片として、前記剥離強度の測定用と同様にして作製したカバーレイフィルムのプレスサンプルを25 mm角に切断することにより作製した試験片を使用した以外は、上記測定方法1-2と同様にして常態下および吸湿下の半田耐熱性を測定した。

40

【0098】

2-3. 難燃性

プレスサンプルにエッチング処理を行なうことにより銅箔を全て除去してサンプルを作製した。UL 9 4 V T M-0 難燃性規格に準拠して、そのサンプルの難燃性を測定した。UL 9 4 V T M-0 規格を満足する難燃性を示した場合を「良」と評価し○で示し、該サンプルがUL 9 4 V T M-0 規格を満足しなかった場合を「不良」と評価し×で示した。

【0099】

50

ー測定方法3ー

3-1. 耐マイグレーション性（単層板評価および多層板評価）

【0100】

各例においてフレキシブル銅張積層板、カバーレイフィルム、および当該各例の接着剤分散液を使用した以外は後記の実施例5と同様にして作成した、ポリエステルフィルム片面に接着剤組成物層（ $25\mu\text{m}$ ）を有してなる接着剤シートを使用して単層板構造の試験片、および、多層板構造の試験片を作製した。即ち、

【0101】

・単層板評価用試験片：

図1に示す断面構造を有する単層板評価用試験片を作製する。フレキシブル銅張積層板にライン幅／スペース幅＝ $80\mu\text{m}/80\mu\text{m}$ の櫛型回路を作製し、その回路形成面にカバーレイフィルムをプレス装置を使用し、温度： 160°C 、圧力： 3MPa 、加圧時間： 30 分の条件にて貼り合わせ単層板評価用試験片を作製する。図1において、1はカバーレイフィルム由来の電気絶縁性フィルム、2はカバーレイフィルム由来の接着剤層、3はフレキシブル銅張積層板由来の接着剤層、4はフレキシブル銅張積層板由来の電気絶縁性フィルム、5は銅回路である。

10

【0102】

・多層板評価用試験片：

図2に断面構造を示す多層板評価用試験片を作製する。上記のようにして作製した単層板評価用試験片の上下の両面に、二枚の接着剤シートの接着剤層を貼りあわせた後保護層であるポリエステルフィルムを該接着剤層から剥離して露出させる。こうして単層板評価用試験片の上下の両側に設けられた接着剤層に単層板評価用試験片を上下から挟み込むように二枚のガラスエポキシ板（厚さ： 1mm ）を貼りあわせ、温度 160°C 、圧力 3MPa の条件で 30 分間圧着する。こうして多層板評価用試験片を作製する。図2において、1～5は図1と同じであり、6は接着剤シート由来の接着剤層、そして7はガラスエポキシ板である。

20

【0103】

上記のように作製した試験片に対して、温度 85°C 、相対湿度 85% の条件下で、回路の両極に 50V の直流電圧を印加し、耐マイグレーション性を評価した（マイグレーションテスター、IMV社製、MIG-86）。電圧印加後、 $1,000$ 時間以内に導体間で短絡（抵抗値の低下）が発生した場合、もしくは $1,000$ 時間経過後デンドライトの成長が認められた場合を「不良」と評価し×で示し、 $1,000$ 時間経過後も抵抗値を維持し、かつデンドライトを生じなかった場合を「良」と評価し○で示す。

30

【0104】

【表 1】

成分	配合例			比較配合例								
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A 非ハロゲン系 イボキシ樹脂	40		40	40	40	40	40	40	40	40	25	25
		25										
	40	25	40	40	40	40	40	40	40	40	25	25
		50									50	50
	20		20	20	20	20	20	20	20	20		
B NBR アクリル樹脂		40	20								40	40
	100		40	100	100	100	100	100	100	100		
C 硬化剤	10		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		10										
D 硬化促進剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E ホスフィン酸塩類	40	30	35	40								
F イオン捕捉剤	1		1					1	1	1		
重金屬不活性化剤		1									1	1
任意成分 無機充填剤	20	25	20	20	20	20	20	20	20	20	25	25
水酸化アルミ												
他 リン酸エステル											30	60
リン酸エステルアミド								75				
フオスファゼン									40	60		
接着剤組成物中のリン含有率(%) (無機固形成分を除く)	3.7%	3.8%	3.9%	3.7%	1.4%	2.6%	2.6%	2.6%	2.1%	2.9%	1.5%	2.5%

10

20

30

40

【表 2】

測定項目等	実施例				比較例									
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	配合例 1	配合例 2	配合例 3	配合例 1	比較 配合例1 PI	比較 配合例2 PI	比較 配合例3 PI	比較 配合例4 PI	比較 配合例5 PI	比較 配合例6 PI	比較 配合例7 PI	比較 配合例8 PI	比較 配合例9 PI	比較 配合例2 AR
接着剤組成物	PI	PI	PI	AR										
電気絶縁性フィルム (ポリイミド:PI、アクリド:AR)														
銅張積層板の評価結果														
剥離強度(N/cm)	12.3	9.4	9.2	9.0	12.3	5.0	4.2	4.2	6.1	5.5	4.2	3.6	3.0	1.5
半田耐熱性(°C) 常態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
260°C 吸湿	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
難燃性(UL94、VTM-0)	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×	○	×	○	○
耐マイグレーション性														
単層板評価	○	○	○	○	○	×	×	×	×	○	○	×	×	×
積層板評価	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
カバレイフィルムの評価結果														
剥離強度(N/cm)	9.3	9.1	8.8	8.4	9.3	5.2	4.0	4.0	6.0	5.3	4.1	3.6	2.8	1.5
半田耐熱性(°C) 常態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
260°C 吸湿	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性(UL94、VTM-0)	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×	○	×	○	○
耐マイグレーション性														
単層板評価	○	○	○	○	○	×	×	×	×	○	○	×	×	×
積層板評価	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

<接着剤シートの特性>

〔実施例 5〕

接着剤組成物の成分を表 1 の配合例 1 の欄に示す割合で混合して、実施例 1 と同様にして分散液を調製した。次いで、アプリケーションでその分散液を該組成物の乾燥後の厚さが 25 μm となるように離型処理を施したポリエステルフィルム表面に塗布し、それを 120℃で 10 分間、送風オーブン内で乾燥することにより組成物を半硬化状態として接着剤シートを作製した。

【0107】

〔比較例 11〕

接着剤組成物の成分を表 1 の比較配合例 2 の欄に示す割合で混合した以外は実施例 5 と同様にして接着シートを作製した。

【0108】

〔測定〕

実施例 5 および比較例 11 で作製した接着剤シートの特性を下記測定方法 4 に従って測定した。その結果を表 3 に示す。

【0109】

ー測定方法 4ー

4ー1. 剥離強度

接着剤シートから保護層であるポリエステルフィルムを除去した接着剤層を介して、ポリイミドフィルム B (商品名: アピカル、カネカ製、厚さ: 75 μm) とポリイミドフィルム C (商品名: アピカル、カネカ製、厚さ: 25 μm) とを重ね合わせた後、プレス装置 (温度: 160℃、圧力: 3 MPa、時間: 60 分) を用いて貼り合わせることにによりプレスサンプルを作製する。そのサンプルを幅 1 cm、長さ 15 cm の大きさに切断して試験片とし、その試験片のポリイミドフィルム B (厚さ: 75 μm) を固定し、25℃の条件下でポリイミドフィルム C (厚さ: 25 μm) をポリイミドフィルム B の面に対して 180 度の方向に 50 mm/分の速度で引き剥がすのに要する力の最低値を測定し、剥離強度として示す。

【0110】

【表 3】

測定項目等	実施例	比較例
	5	11
剥離強度 (N/cm)	12.1	5.0

【0111】

<評価>

配合例 1、2、3 で調製した組成物は本発明の要件を満足するものであって、それを用いたフレキシブル銅張積層板、カバーレイ、接着剤シートは、剥離強度、半田耐熱性、難燃性および耐マイグレーション性に優れていた。

【0112】

比較配合例 1 で調製した組成物は、本発明の要件の (F) イオン捕捉剤、または重金属不活性化剤が不足しているため、積層板評価における耐マイグレーション性に劣っていた。

【0113】

比較配合例 4 で調製した組成物は、本発明要件の (E) ホスフィン酸塩類および (F) イオン捕捉剤、または重金属不活性化剤を含有しないものであり、剥離強度および耐マイグレーション性に劣るものであった。

【0114】

比較配合例 2、比較配合例 6 および比較配合例 8 で調製した組成物は、本発明要件の (

E) ホスフィン酸塩類を含有しないものであり、剥離強度および耐マイグレーション性に劣るものであった。また、さらに本発明要件の(E) ホスフィン酸塩類よりリン含有量の少ないリン系難燃剤を用いたため、配合例1と同量の難燃剤を添加したにも関わらず、難燃性に劣るものであった。

【0115】

比較配合例3、比較配合例5、比較配合例7および比較配合例9で調製した組成物は、本発明要件の(E) ホスフィン酸塩類を含有しないものであり、剥離強度および耐マイグレーション性に劣るものであった。

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明の難燃性接着剤組成物を硬化させて得られる硬化物、ならびに該組成物を用いたカバーレイフィルム、接着シートおよびフレキシブル銅張積層板はいずれも、剥離強度、半田耐熱性および難燃性に優れ、さらに従来から多用されてきた単層板状態での耐マイグレーション性に優れるのみならず、より高密度化された多層板状態での耐マイグレーション性にも優れ、かつハロゲンを含有しないので、環境に優しいフレキシブル印刷配線板の製造等への応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【0117】

【図1】耐マイグレーション性試験（単層板評価）用試験片の断面構造の概略を示す縦断面図である。

【図2】耐マイグレーション性試験（多層板評価）用試験片の断面構造の概略を示す縦断面図である。

【符号の説明】

【0118】

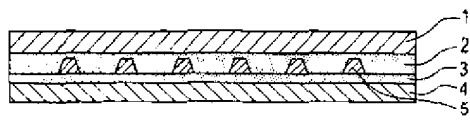
- 1 電気絶縁性フィルム（カバーレイフィルム由来）
- 2 接着剤層（カバーレイフィルム由来）
- 3 接着剤層（フレキシブル銅張積層板由来）
- 4 電気絶縁性フィルム（フレキシブル銅張積層板由来）
- 5 導体（銅回路）
- 6 接着剤シート
- 7 ガラスエポキシ板

10

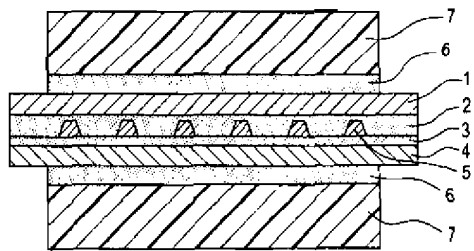
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/092 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	S
B 3 2 B 15/088 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	R
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	L
H 0 5 K 1/03 (2006.01)	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
	H 0 5 K 1/03	6 1 0 J
	H 0 5 K 1/03	6 5 0
	H 0 5 K 1/03	6 7 0 Z

F ターム(参考) 4F100 AA04B AB17E AB33E AH08B AK25B AK27B AK29B AK47C AK49C AK53B
 A101B A105B AN02B ARO0A ARO0C ARO0D BA02 BA04 BA05 BA06
 BA07 BA10A BA10B BA10D BA10E CA02B CB00B GB43 JD16 JG04C
 JJ03 JJ07 JK01D JK06 JK17 JL14A YY00C
 4J004 AA05 AA10 AA13 AB04 CA06 CB03 CC03 DB03 FA05 FA08
 4J040 CA071 DF011 DF031 DF081 EB021 EC021 EC061 EC071 EC081 EC091
 EC121 EC131 EC371 GA07 HA136 HA156 HB22 HC04 HC05 HC08
 HD22 HD23 HD24 JA09 KA16 KA17 KA36 KA42 LA07 LA08
 MB03 MB14 NA19 NA20